

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-013236

(43)Date of publication of application : 21.01.1994

(51)Int.Cl. H01F 10/14
C22C 19/07
C22C 38/00
G11B 5/31
H01F 10/16

(21)Application number : 04- (71)Applicant : TDK CORP
276767

(22)Date of filing : 22.09.1992 (72)Inventor : SATO YUICHI
NOGUCHI KIYOSHI
NARUMIYA
YOSHIKAZU

(30)Priority

Priority	03305629	Priority	25.10.1991	Priority	JP
number :		date :		country :	

(54) SOFT MAGNETIC THIN FILM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a soft magnetic thin film, which has a high saturation magnetic flux density, a small magnetostriction constant, a low coercive force and a high permeability.

CONSTITUTION: A soft magnetic thin film has a composition, which is shown by a formula $\text{Fe}_{100}\beta\text{-}\gamma\text{-}\delta\text{M}\beta\text{N}\gamma\text{O}\delta$ (Here, M is an element, which is selected from among Pt, Rh, Pd and Ir, and (β), (γ) and (δ) are respectively set on the condition of $0.1 \leq \beta \leq 5.0\text{at\%}$, $0.1 \leq \gamma \leq 20.0\text{at\%}$ and $0.1 \leq \delta \leq 10.0\text{at\%}$).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.08.1998

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision
of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number] 3121933

[Date of registration] 20.10.2000

[Number of appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-13236

(43) 公開日 平成6年(1994)1月21日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 10/14				
C 2 2 C 19/07	C			
38/00	3 0 3 S			
G 1 1 B 5/31	C	7247-5D		
H 0 1 F 10/16				

審査請求 未請求 請求項の数4(全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平4-276767	(71) 出願人	000003067 ティーディーケイ株式会社 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
(22) 出願日	平成4年(1992)9月22日	(72) 発明者	佐藤 雄一 東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー ディーケイ株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平3-305629	(72) 発明者	野口 潔 東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー ディーケイ株式会社内
(32) 優先日	平3(1991)10月25日	(72) 発明者	成宮 義和 東京都中央区日本橋一丁目13番1号ティー ディーケイ株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	弁理士 倉内 基弘 (外1名)

(54) 【発明の名称】 軟磁性薄膜

(57) 【要約】

【目的】 飽和磁束密度が高く、磁歪定数が小さく、保磁力が低く、透磁率が高い軟磁性薄膜を提供すること。

【構成】 式

$\text{Fe}_{100-\beta-\gamma-\delta}\text{M}\beta\text{N}\gamma\text{O}\delta$

(ここにMはPt、Rh、Pd及びIrより選択される元素であり、

$0.1 \leq \beta \leq 5.0 \text{ at} \%$

$0.1 \leq \gamma \leq 20.0 \text{ at} \%$

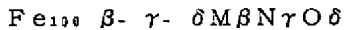
$0.1 \leq \delta \leq 10.0 \text{ at} \%$)

で表される組成を有することを特徴とする軟磁性薄膜。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式



(ここにMはPt、Rh、Pd及びIrより選択される元素であり、

$$0.1 \leq \beta \leq 15.0 \text{ at } \%$$

$$0.1 \leq \gamma \leq 20.0 \text{ at } \%$$

$$0.1 \leq \delta \leq 10.0 \text{ at } \%)$$

で表される組成を有することを特徴とする軟磁性薄膜。

【請求項2】 Feの1～55at%がCoで置換されている請求項1に記載の軟磁性薄膜。 10

【請求項3】 Feの15～55at%がCoで置換されている請求項1に記載の軟磁性薄膜。

【請求項4】 請求項1、2、または3の軟磁性薄膜を、非磁性または他の組成の磁性膜と積層してなる軟磁性多層膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は軟磁性材料に関し、特に高密度記録に適した磁気ヘッド及びインダクタに使用する軟磁性薄膜に関する。 20

【0002】

【従来の技術】 磁気記録の分野では磁気記録密度の高密度化に伴い高い保磁力Hcを有する磁気記録媒体が用いられる。この場合良好な磁気記録を行うためには磁気ヘッドから密度の高い磁束を発生させる必要がある。このため磁気ヘッド用の軟磁性薄膜として飽和磁束密度Bsが高く、磁歪が小さく、保磁力Hcが低く、透磁率μが高いものが必要である。またインダクタ用としても同様な磁気特性が必要である。

【0003】 このような事情から飽和磁束密度が高い軟磁性薄膜(15kG程度以上)が種々提案されているが、いまだ十分ではない。高い飽和磁束密度を持つ系としてFeまたはFe-Coを基本成分とする合金系が知られている。しかし、Fe-Co系の材料は、磁歪定数が大きく、保磁力Hcが基板温度及びアニール等を最適にした製造条件でも50e以上と大きいので十分な軟磁性化はなされていなかった(星陽一他、日本応用磁気学会誌、Vol. 10, No. 2, P315 (1986) 参照)。

【0004】 Fe系軟磁性材料の軟磁気特性を改善するためにFe-M-X系合金が提案されている(特開平3-153851号)。ここにMはCoを含み、Xは窒素を含む場合がある。しかし、得られた保磁力は50e以上であり(同公報の表1)、軟磁性化は十分でない。

【0005】 Fe系軟磁性材料の軟磁気特性を改善するための他の技術としてFeにNとOを数%以下の量で含有させることが提案されている(特開平2-57665号)。得られた保磁力は1.50e以下であり、また飽和磁束密度も15kG以上とすぐれている。しかしなが 50

2

ら、この系の軟磁性材料は環境温度および温度中で容易に酸化が進み、磁気特性が大幅に低下する欠点がある。また、耐熱性にも問題がある。

【0006】 一方、Fe系軟磁性材料の磁気特性を改善するために、白金族元素を添加することによる磁気モーメントの増大による高飽和磁束密度化(特開昭62-226605号)、あるいは白金族元素を添加することによる磁歪制御による軟磁性化(特開昭62-139846号)、白金族元素を添加することによる耐食性向上(特開昭63-144603号)が試みられている。しかしこれらの技術によっても軟磁性化は十分でない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 したがって、本発明の解決すべき課題は、FeまたはFe-Co系合金を基本成分とする軟磁性薄膜において、保磁力Hcを低下し、透磁率μを向上させ、しかも耐食性を向上させることである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明はFeまたはFe-Coを基本成分とする合金に、白金族元素Mを添加することにより飽和磁束密度の向上を図るとともに、O、Nを添加することに結晶粒を微細化し、軟磁性化を図った。さらにMはFeまたはFe-Co合金の耐食性を向上させる効果も有する。より具体的に述べると、本発明は式



(ここにMはPt、Rh、Pd及びIrより選択される元素であり、

$$0.1 \leq \beta \leq 15.0 \text{ at } \%$$

$$0.1 \leq \gamma \leq 20.0 \text{ at } \%$$

$$0.1 \leq \delta \leq 10.0 \text{ at } \%)$$

で表される組成を有することを特徴とする軟磁性薄膜であり、またFeの1～55at%、好ましくは15～55at%がCoで置換されている軟磁性薄膜である。本発明の軟磁性薄膜は、FeまたはFe-Co系合金に特有の高い飽和磁束密度Bs(17kG以上)を有し、低い保磁力Hcと高い透磁率μを有する。また耐食性もすぐれている。またこの軟磁性薄膜は単層でも使用できるが、非磁性または他の組成の磁性膜と積層して使用すれば損失の少ないすぐれた製品例えば磁気記録再生ヘッドを作製できる。

【0009】 次に各成分の含有量と作用を説明する。Coは飽和磁束密度を向上させるが、特に15.0～55.0at%の範囲が好ましい。白金族元素はFeの飽和磁束密度を向上させ、磁歪を制御し、さらに耐食性を向上させる。その量が多過ぎると飽和磁束密度が低下する。N、Oを添加すると結晶粒が微細化して保磁力が減少し、透磁率が向上する。Nは0.1～20.0at%の範囲、より好ましくは1～15at%の範囲で添加する。Nは結晶粒を微細化し、保磁力を低下させ透磁率を

3

増大させ軟磁気特性を向上させる。Nが0.1at%未満であると微細化が十分でなく良好な軟磁気特性が得られない。また、20at%を超えると飽和磁束密度が15kG以下に低下する。Oは0.1~10.0at%の範囲で添加する。Oの単独の添加により軟磁気特性が向上するがNとの複合添加によりさらに軟磁気特性は向上する。したがってOはNとの複合添加が望ましい。Oは1at%未満であると軟磁性化が不十分となる。また、10at%を超えると飽和磁束密度が15kG以下に低下する。本発明においては耐食性の向上を目的としてC

10 r等でFeの一部を置換しても良い。
【0010】なお、本発明の軟磁性薄膜を薄膜磁気ヘッドの適用する場合、飽和磁束密度Bsが15kG未満になると、高保磁力特に1400Oe以上の磁気記録媒体に対してオーバーライト特性が低下する。よってこの目的には15kG以上、特に17kG以上の飽和磁束密度を有することが望ましい。

【0011】NまたはOはそれらの合計量が30at%以下、特に20at%以下の添加量が好ましい。なお、場合によっては、さらに炭素CがNやOの一部を置換して含有されていても良い。

【0012】軟磁性薄膜の膜厚は用途に応じて適宜に選択できるが、通常0.5~6μmである。単層での保磁力は磁性層を非磁性層又は組成の異なる磁性層と交互に積層することにより低減することが良く知られており、本発明はこのような場合も含む（熊坂他、電気通信学会研究報告MR86-15（1986）及び中谷他、応用物理、Vol. 59, No. 6, p688（1990）参照）。

【0013】このような本発明の軟磁性薄膜は、通常Fe、Fe-Coを主成分とする主磁性相を含むが、特に主磁性相の平均結晶粒径Dは1000Å以下、好ましくは500Å以下、更に好ましくは20~250Åである。このように粒径が微細化されることにより優れた軟磁気特性が得られる。

【0014】本発明の軟磁性薄膜の製造はイオンプレーティング、蒸着、CVD、スパッタリング等の真空成膜法により実施できる。また、成膜の際に基板を使用するため軟磁性薄膜に応力が加わる。したがって、200~300℃の基板温度で成膜し成膜後に300~400℃

40 で熱処理することにより応力緩和を行うことが望ましい。
【0015】軟磁性膜のスパッタ法による成膜は例えば次のようにする。ターゲットには合金鑄造体や焼結体、さらには複合ターゲット等を使用する。膜中に窒素、酸素を導入するには窒素、酸素混合ガス雰囲気中の反応性スパッタリングを行っても良いし、あるいは、ターゲットにこれらの元素を導入しておいても良い。スパッタリングはAr等不活性ガス雰囲気下で行なわれる。反応性スパッタの場合は窒素を0.1~20体積%、酸素を

4

0.1~2.5体積%含む混合ガス雰囲気下でスパッタリングを行えば良い。あるいは、デュアルイオンビームスパッタリング（DIBS）装置を用いて窒素イオン、酸素イオンを成膜中膜表面に照射し、膜中に窒素、酸素を導入することもできる。

【0016】

【実施例の説明】100mm径のバケット型イオンガンを2基備えるデュアルイオンビームスパッタ装置を用いて薄膜試料を製作した。基板は磁気特性評価用には結晶化ガラス基板（コーニング社製フォトセラム基板）を用い、組成分析用には純度99.85%のAl基板を用いた。また成膜中は応力緩和のため200℃の基板加熱を行った。ターゲットはFe又はFe-Co合金ターゲット上に種々の白金族元素（Pt, Rh, Pd, Ir）チップを円環上に配置した複合ターゲットを用いた。そして、メインイオンガンによりArイオンを加速しターゲットをスパッタし基板上に成膜した。この際アシストイオンガンをを用いてAr+窒素+酸素混合ガスをイオン化し、加速し、試料に照射することにより、窒素及び酸素を試料中に導入した。主な成膜条件を以下に示す。

【0017】

到達圧力	$1 \times 10^{-7} \text{ Torr}$
加速電圧（メインビーム）	1200V
加速電流（メインビーム）	135mA
加速電圧（アシストビーム）	250V
加速電流（アシストビーム）	10mA
成膜中圧力	$1.5 \sim 2.8 \times 10^{-4} \text{ Torr}$
成膜速度	1Å/sec

30 薄膜試料は成膜後応力緩和のため圧力 $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$ の真空中で温度300℃、保持期間1時間の熱処理を行った。

【0018】得られた薄膜試料は次の方法により評価した。

1. 膜組成

電子線プローブマイクロアナライザー（EPMA）及び高周波燃焼方式による酸素窒素同時分析計で求めた。

2. 飽和磁束密度Bs

試料振動式磁力計（VSM）を用い10kOeの磁場で測定した。

3. 飽和磁歪λs

薄膜試料を膜面内に回転する100Oeの磁場中に配置し、レーザー光線を使用して試料の磁歪による伸び縮みを同期整流方式にて検出し、λsを求めた。

4. 結晶粒径D

CuKα1線を用いたX線回折により体心立方結晶の（110）ピークの半値巾から求めた。

5. 保磁力Hc

薄膜ヒストロスコープにより求めた。

50 6. 実効透磁率|μ|

8の字コイルを用いて3mOe、周波数5MHzの高周波磁場中で実数成分 μ' と虚数成分 μ'' を測定して $|\mu|$ を求めた。得られた結果を表1に示す。

*

*【0019】
【表1】

試料No.	膜組成		Bs (kG)	λ s	D (Å)	Hc (Oe)	$ \mu $ (5MHz)
1	Fe 93.7	Pt6.3	N 0.0 00.0	21.2	-1.7×10^{-6}	244	2.1 780 比較例
2	Fe 88.2	Pt5.9	N 4.8 01.1	19.9	-1.4×10^{-6}	174	1.8 1180 本発明
3	Fe 82.8	Pt5.8	N10.2 01.2	18.3	-1.0×10^{-6}	154	0.8 1320 本発明
4	Fe 80.7	Pt6.1 Cr0.6	N11.4 01.2	17.7	-1.2×10^{-6}	144	1.8 1220 本発明
5	Fe 93.8	Pd6.2	N 0.0 00.0	20.2	-5.2×10^{-6}	282	2.4 620 比較例
6	Fe 85.8	Pd5.8	N 7.2 01.2	19.7	-3.3×10^{-6}	154	1.1 1050 本発明
7	Fe 82.8	Pd6.5	N 9.8 00.9	18.1	-4.0×10^{-6}	132	0.9 1150 本発明
8	Fe 81.7	Pd6.3 Cr0.4	N10.3 01.3	17.6	-3.8×10^{-6}	149	1.0 1130 本発明
9	Fe100.0		N 0.0 00.0	21.0	-4.5×10^{-6}	128	2.2 250 比較例
10	Fe 87.8		N16.8 01.4	18.7	-2.4×10^{-6}	151	1.5 1070 比較例
11	Fe 47.5 Co46.3	Pt6.2	N 0.0 00.0	23.0	3.4×10^{-5}	242	3.2 340 比較例
12	Fe 44.3 Co42.9	Pt6.3	N 5.2 01.3	22.3	2.4×10^{-5}	178	1.9 710 本発明
13	Fe 41.2 Co40.3	Pt5.9	N11.2 01.4	20.0	2.0×10^{-5}	151	1.2 1070 本発明
14	Fe 41.0 Co40.8	Pt6.0 Cr0.5	N10.4 01.3	19.8	2.1×10^{-5}	148	1.4 910 本発明
15	Fe 48.0 Co45.9	Pd6.1	N 0.0 00.0	22.0	2.2×10^{-5}	273	2.6 420 比較例
16	Fe 44.6 Co42.0	Pd5.9	N 6.7 00.8	21.6	1.1×10^{-5}	172	1.8 780 本発明
17	Fe 41.0 Co40.2	Pd7.5	N10.3 01.0	17.9	1.2×10^{-5}	143	1.0 1140 本発明
18	Fe 41.1 Co39.4	Pd7.3 Cr0.5	N10.4 01.3	17.4	1.4×10^{-5}	155	1.3 1020 本発明
19	Fe 50.9 Co49.1		N 0.0 00.0	24.0	7.8×10^{-5}	324	3.7 210 比較例
20	Fe 44.6 Co43.2		N10.8 01.4	21.0	3.4×10^{-5}	177	2.4 440 比較例
21	Fe 75.3 Co19.5	Pt5.2	N 0.0 00.0	22.9	7.4×10^{-6}	242	1.9 820 比較例
22	Fe 70.2 Co18.4	Pt5.4	N 4.8 01.2	21.6	5.4×10^{-6}	187	1.8 850 本発明
23	Fe 68.2 Co16.7	Pt4.6	N 9.2 01.3	20.7	3.5×10^{-6}	153	0.9 1770 本発明
24	Fe 67.3 Co15.8	Pt5.0 Cr0.5	N10.2 01.2	19.8	4.1×10^{-6}	149	1.1 1210 本発明
25	Fe 76.0 Co18.9	Pd5.1	N 0.0 00.0	22.0	8.2×10^{-6}	273	2.2 770 比較例
26	Fe 70.4 Co17.6	Pd4.6	N 6.5 00.9	21.7	7.1×10^{-6}	162	1.9 680 本発明
27	Fe 67.3 Co16.4	Pd5.5	N 9.8 01.0	20.9	4.2×10^{-6}	143	0.8 2140 本発明
28	Fe 66.5 Co15.9	Pd5.3 Cr0.5	N10.5 01.3	18.4	4.4×10^{-6}	156	1.0 1520 本発明
29	Fe 79.9 Co20.1		N 0.0 00.0	23.0	3.2×10^{-5}	298	2.2 240 比較例
30	Fe 70.6 Co17.6		N10.6 01.2	20.2	2.4×10^{-5}	160	2.2 640 比較例

【0020】表1の結果から次のことがわかる。飽和磁束密度BsはFeとCoの総量により定まり、17.5～23.5kGが実現できる。Coの添加によりFe単独の場合よりも高い飽和磁束密度を実現できる。特に実施例で用いたCo35～50at%が好適である。次に飽和磁歪 λ sはFe系は 10^{-6} 、Fe-Co系は 10^{-5} のオーダーであるが、白金族元素の添加によってある程

度磁歪が抑制されることがわかる。Nおよび（または）Oを含有させることにより磁歪をかなり低下させることができる。次に結晶粒径DはN、Oの添加で微細化することが分かる。飽和磁歪 λ sおよび結晶粒径Dが小さくなることにしたがって、保磁力Hcは小さくなり、本発明の実施例では2.0Oe以下が実現できる。Coを40at%以上添加した場合、飽和磁束密度は23.3k

7

Gと大きな値を得ることができる。この場合、透磁率は約1000の磁気特性を得た。更に、Coが15~20at%とした試料では飽和磁束密度は21.7kGと低い値を示す。しかしながら、この組成系において白金族元素の添加により飽和磁歪 10^{-6} 台の小さな値を得ることができる。更に窒素及び酸素の添加により透磁率は2

8

000以上の良好な軟磁気特性を得ることができる。

【0021】

【発明の効果】以上のように、本発明によるとFe、Fe-Coを主成分とする軟磁性薄膜において高い飽和磁束密度を維持しながら、保磁力Hcを低下し、透磁率 μ を向上させることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成4年12月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

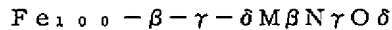
【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式



(ここにMはPt、Rh、Pd及びIrより選択される元素であり、

$0.1 \leq \beta \leq 15.0 \text{ at\%}$

$0.1 \leq \gamma \leq 20.0 \text{ at\%}$

$0.1 \leq \delta \leq 10.0 \text{ at\%}$)

で表される組成を有することを特徴とする軟磁性薄膜。

【請求項2】 Feの1~55at%がCoで置換されている請求項1に記載の軟磁性薄膜。

【請求項3】 Feの15~55at%がCoで置換されている請求項1に記載の軟磁性薄膜。

【請求項4】 請求項1、2、または3の軟磁性薄膜を、非磁性または他の組成の磁性膜と積層してなる軟磁性多層膜。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

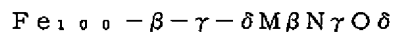
【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明はFeまたはFe-Coを基本成分とする合金に、白金族元素Mを添加することにより飽和磁束密度の向上を図るとともに、O、Nを添加することに結晶粒を微細化し、軟磁性化を図った。さらにMはFeまたはFe-Co合金の耐食性を向上させる効果も有する。より具体的に述べると、本発明は式



(ここにMはPt、Rh、Pd及びIrより選択される元素であり、

$0.1 \leq \beta \leq 15.0 \text{ at\%}$

$0.1 \leq \gamma \leq 20.0 \text{ at\%}$

$0.1 \leq \delta \leq 10.0 \text{ at\%}$)

で表される組成を有することを特徴とする軟磁性薄膜であり、またFeの1~55at%、好ましくは15~55at%がCoで置換されている軟磁性薄膜である。本発明の軟磁性薄膜は、FeまたはFe-Co系合金に特有の高い飽和磁束密度Bs(17kG以上)を有し、低い保磁力Hcと高い透磁率 μ を有する。また耐食性もすぐれている。またこの軟磁性薄膜は単層でも使用できるが、非磁性または他の組成の磁性膜と積層して使用すれば損失の少ないすぐれた製品例えば磁気記録再生ヘッドを作製できる。

